

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223157

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
C01G 53/00  
C04B 35/495  
H01M 4/02  
H01M 4/58

(21)Application number : 11-019303

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

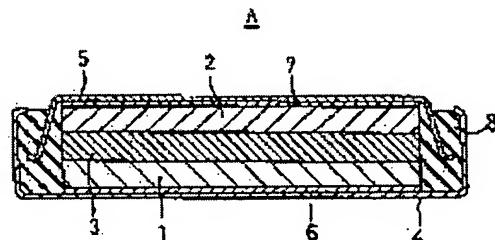
(72)Inventor : NAKAJIMA HIROSHI  
FUJIMOTO HIROYUKI  
WATANABE HIROSHI  
FUJITANI SHIN  
NISHIO KOJI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery that contains lithium-containing transition metal oxide as a positive electrode material and has a good charge/discharge cycle characteristic, by providing a positive electrode with a specific composition and including, as an active material, powdery lithium-containing manganese nickel compound oxide having a hexagonal system structure.

SOLUTION: A positive electrode is represented by a composition formula  $LixMn_{1-y}Ni_yO_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ). Preferably, lithium-containing manganese nickel compound oxide is represented by especially a composition formula  $LixMn_{1-y}Ni_yO_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.25 \leq y \leq 0.35$ ). Half band width of an X-ray diffraction peak of a lattice surface (104) derived using a CuK  $\alpha$ -ray as a radiation source in a composition of  $x=1$  of the lithium-containing manganese nickel composite oxide is  $0.16\text{--}0.40^\circ$ . The positive electrode 1 and a negative electrode 2 face to each other through a separator 3 impregnating nonaqueous electrolyte, are stored in battery cans, namely a positive electrode can 4 and a negative electrode can 5. The positive electrode 1 is connected to the positive electrode can 4 through a positive electrode collector 6, and the negative electrode 2 is connected to the negative electrode can 5 through a negative electrode collector 7.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-223157

(P2000-223157A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト(参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	Z 4 G 0 3 0
C 01 G 53/00		C 01 G 53/00	A 4 G 0 4 8
C 04 B 35/495		H 01 M 4/02	C 5 H 0 0 3
H 01 M 4/02		4/58	5 H 0 1 4
4/58		C 04 B 35/00	J 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-19303	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(72)発明者	中島 宏 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者	藤本 洋行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人	100095762 弁理士 松尾 智弘
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題解決手段】正極が、組成式  $Li_xMn_{1-y}Ni_yO_2$  ( $0 < x \leq 1.2$ ,  $0 < y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を活物質として有する。

【効果】充放電サイクル特性の良いリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸収及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を活物質として有する負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、組成式  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2, 0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を活物質として有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が、特に、組成式  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_z$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2, 0.25 \leq y \leq 0.35$ ) で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の  $x = 1$  の組成における  $\text{CuK}\alpha$  線を線源として求めた格子面 (104) 面のX線回折ピークの半値幅が、 $0.16 \sim 0.40^\circ$  である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物のメジアン径が、 $6 \sim 30 \mu\text{m}$  である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が、マンガン・ニッケル複合水酸化物とリチウム化合物との混合物の焼成体である請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくは、充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、前記リチウム含有遷移金属酸化物の改良に関する。

### 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$  (六方晶)、 $\text{LiNiO}_2$  (六方晶)、 $\text{LiMnO}_2$  (斜方晶)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (立方晶) 等のリチウム含有遷移金属酸化物がよく知られている。

【0003】 $\text{LiCoO}_2$  は、実用的な特性バランスとしては最も優れているが、コバルト原料が資源的に稀少なために高価であり、電池の製造コストが高くなる。 $\text{LiNiO}_2$  は、ニッケル原料が、コバルト原料に比べて、資源的に豊富なために比較的安価であり、しかも容量が大きいという利点があるが、 $\text{LiCoO}_2$  に比べて、充放電サイクル特性が良くない。 $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、マンガン原料が資源的に豊富なために安価である。しかし、 $\text{LiMnO}_2$  は、 $\text{LiCoO}_2$  及び  $\text{LiNiO}_2$  に比べて、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が大きいために、充放電サイクル特性が極めて良くない。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  も、Mnがヤーン

テラーイオンであること、及び、充放電サイクルにおいて放電容量の低下をもたらす秩序化エネルギーが比較的大きいことから、充放電サイクル特性が良くない。このように、従来のリチウム含有遷移金属酸化物は、高価な  $\text{LiCoO}_2$  を除きいずれも充放電サイクル特性が良くなかった。このため、安価で、しかも充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池用正極活物質の開発が要望されていた。

【0004】そこで、かかる要望に応えるべく鋭意研究した結果、本発明者らは、六方晶構造を有する特定のマンガン・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質とするリチウム二次電池に比べても充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池が低コストで得られることを見いだした。

【0005】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする、充放電サイクル特性が極めて良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、組成式  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2, 0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸収及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を活物質として有する負極と、非水電解液とを備える。

【0007】正極の活物質は、組成式  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2, 0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物である。 $0.25 \leq y \leq 0.35$  のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が小さいので、好ましい。 $0.20 \leq y \leq 0.39$  に限定されるのは、 $y < 0.20$  の場合は六方晶構造を維持することが困難になって結晶構造の安定性が低下し、一方  $y > 0.39$  の場合はリチウム層中の遷移金属の比率が少なくてリチウム層と酸素層との結合性が低下し、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が大きくなるからである。なお、 $0.1 \leq x \leq 1.2$  に限定されるのは、六方晶構造を維持しつつ含有可能なりチウム量がこの範囲だからである。

【0008】リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物としては、メジアン径が  $6 \sim 30 \mu\text{m}$  のものが好ましく、また  $x = 1$  の組成、すなわち  $x = 1$  のリチウム含有状態における  $\text{CuK}\alpha$  線を線源として求めた格子面 (104) 面のX線回折ピークの半値幅が、 $0.16 \sim 0.40^\circ$  であるものが、好ましい。充放電サイクルにおける結晶構造の変化が小さく、充放電サイクル特性が良いからである。

【0009】リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物は、マンガンとニッケルとを含有する水溶液にアルカリを添加してマンガン・ニッケル複合水酸化物を共沈物として沈殿させ（共沈法）、次いでこのマンガン・ニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、焼成することにより、合成することができる。なお、マンガン化合物とニッケル化合物とリチウム化合物とを粉体混合し、焼成する固相反応に依る合成法では、单一相からなる化合物を得ることは困難である。リチウム化合物としては、硝酸リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、リン酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、酸化リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、シウ酸リチウムが例示される。

【0010】負極の活物質は、リチウムイオンを電気化学的に吸収及び放出することが可能な物質又はリチウム金属である。リチウムイオンを電気化学的に吸収及び放出することが可能な物質としては、リチウムーアルミニウム合金、リチウムー鉛合金、リチウムー錫合金等のリチウム合金；黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料；正極の活物質に比べて電位が低い、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物が例示される。

【0011】非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。非水電解液の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2$ ) [式中、m及びnは各独立して1～5の整数。]、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$ ) ( $\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$ ) [式中、p、q及びrは各独立して1～5の整数。]が例示される。

【0012】本発明におけるリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物は、充放電サイクルにおいて結晶構造が変化しにくい。したがって、本発明電池は、優れた充放電サイクル特性を有する。

### 【0013】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】(実験1) 本発明電池及び比較電池を作製し、充放電サイクル特性を比較した。

### 【0015】(実施例1～5)

【正極の作製】酢酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ ) と、硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) とをモル比8.0:2.0、7.5:2.5、7.0:3.0、6.5:3.5又は6.1:3.9で混合し、50%体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌し、30%体積%アンモニア水を添加して、沈殿物（マンガン・ニッケル複合水酸化物）を得た（共沈法）。各沈殿物をろ取り、これと硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ ) とを、Mn及びNiの総量とLiとの原子比1.0:1.0で混合し、酸素雰囲気中にて、650°Cで48時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、組成式 $\text{LiMn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$ 又は $\text{LiMn}_{0.61}\text{Ni}_{0.39}\text{O}_2$ で表されるメジアン径3μmの5種の粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。メジアン径はレーザー回折法により求めた値であり、以下のメジアン径も全て同法により求めたものである。各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を粉末X線回折（線源： $\text{CuK}\alpha$ 、測定範囲 $2\theta : 10 \sim 90^\circ$ 、測定間隔：0.01°、測定速度：0.01°/秒、発散スリット：0.5°、散乱スリット：0.5°、受光スリット：0.15mm）により調べたところ、結晶構造はいずれも六方晶構造（单一相）であり、格子面（104）面のX線回折ピークの半値幅は、順に、0.49°、0.50°、0.50°、0.51°及び0.51°であった。なお、以下の半値幅も全て同法により求めたものである。

【0016】正極活物質としての上記の各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、接着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混練して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/ $\text{cm}^2$ の圧力で直径20mmの円盤状に加圧成型し、真空下にて250°Cで2時間乾燥して、5種の正極を作製した。

【0017】【負極の作製】リチウムーアルミニウム合金の圧延板を打ち抜いて、直径20mmの円盤状の負極を作製した。

【0018】【非水電解液の調製】エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:2:1の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶かして、非水電解液を調製した。

【0019】【リチウム二次電池の作製】上記の各正極、負極及び非水電解液を使用して、扁平形のリチウム二次電池（本発明電池）A1～A5を作製した。正極と負極の容量比を1:1.1とし、電池容量が正極容量により規制されるようにした。なお、以下の電池も正極と負極の容量比を全て1:1.1とした。図1は、作製したリチウム二次電池の断面図であり、図示のリチウム二次電池Aは、正極1、負極2、これらを離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7、ポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

る。正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池缶内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0020】(比較例1) 酢酸マンガンと、硝酸ニッケルとをモル比8.1:1.9で混合したこと以外は実施例1~5における正極活物質の作製方法と同様にして、組成式 $\text{LiMn}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}\text{O}_2$ で表されるメジアン径3μmの粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。このリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅は、0.49°であった。正極活物質としてこのリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1~5と同様にして、比較電池X1を作製した。

【0021】(比較例2) 酢酸マンガンと、硝酸ニッケルとをモル比6.0:4.0で混合したこと以外は実施例1~5における正極活物質の作製方法と同様にして、組成式 $\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$ で表されるメジアン径3μmの粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。このリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅は、0.51°であった。正極活物質としてこの

リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1~5と同様にして、比較電池X2を作製した。

【0022】(比較例3) 酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)と二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)と酸化ニッケル(NiO)とを、モル比1.00:1.20:0.80で混合し、錠剤に成形し、空気中にて850°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、水洗し、110°Cで乾燥し、ジェットミルで粉碎して、組成式 $\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$ で表されるメジアン径3μmのリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。このリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅は、0.29°であった。正極活物質としてこのリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1~5と同様にして、比較電池X3を作製した。

【0023】〈各電池の容量維持率〉本発明電池A1~A5及び比較電池X1~X3について、電流密度0.15mA/cm<sup>2</sup>で4.2Vまで充電した後、電流密度0.15mA/cm<sup>2</sup>で2.8Vまで放電する充放電を20サイクル行い、各電池の20サイクル目の容量維持率を下式より求めた。結果を表1に示す。

【0024】容量維持率(%) = (20サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量) × 100

#### 【0025】

【表1】

	正極活物質	格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅(°)	容量維持率(%)
本発明電池A1	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.49	94.3
本発明電池A2	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$	0.50	95.6
本発明電池A3	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$	0.50	96.0
本発明電池A4	$\text{LiMn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$	0.51	95.8
本発明電池A5	$\text{LiMn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$	0.51	94.2
比較電池X1	$\text{LiMn}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}\text{O}_2$	0.49	92.4
比較電池X2	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.51	92.5
比較電池X3	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.29	90.9

【0026】表1より、本発明電池A1~A5は、比較電池X1~X3に比べて、容量維持率が大きく、充放電サイクル特性が良いことが分かる。また、本発明電池A2~A4の容量維持率が特に大きいことから、組成式 $\text{Li}_{x}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ において $0.25 \leq y \leq 0.35$ であるリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用することが好ましいことが分かる。

【0027】(実験2) リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0028】酢酸マンガンと、硝酸ニッケルとをモル比

7.0:3.0で混合し、50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌し、30体積%アンモニア水を添加して、沈殿物(マンガン・ニッケル複合水酸化物)を得た(共沈法)。この沈殿物をろ取し、これと硝酸リチウムと、Mn及びNiとLiとの原子比1.0:1.0で混合し、酸素雰囲気中にて、700°C、750°C、800°C、850°C又は900°Cで48時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、組成式 $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるメジアン径3μmの5種の粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。各リチウム含有マンガン

・ニッケル複合酸化物を粉末X線回折（線源：Cu K $\alpha$ 、測定範囲 $2\theta : 10 \sim 90^\circ$ 、測定間隔：0.01°、測定速度：0.01°/秒、発散スリット：0.5°、散乱スリット：0.5°、受光スリット：0.15 mm）により調べたところ、結晶構造はいずれも六方晶構造（単一相）であり、格子面（104）面のX線回折ピークの半値幅は、順に、0.40°、0.31°、0.23°、0.16°及び0.13°であった。正極活物質としてこれらの各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を用いた。

ル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1～5と同様にして、扁平形のリチウム二次電池（本発明電池）A6～A10を作製し、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行って、各電池の20サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表2に示す。表2には、本発明電池A3の結果も表1より転記して示してある。

### 【0029】

#### 【表2】

	焼成温度 (°C)	格子面(104)面の X線回折ピークの 半値幅 (°)	容量維持率 (%)
本発明電池A3	650	0.50	96.0
本発明電池A6	700	0.40	96.9
本発明電池A7	750	0.31	97.1
本発明電池A8	800	0.23	97.0
本発明電池A9	850	0.16	96.8
本発明電池A10	900	0.13	96.0

【0030】表2に示すように、本発明電池A6～A9は、本発明電池A3及びA10に比べて、容量維持率が大きい。本発明電池A3の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面（104）面のX線回折ピークの半値幅が過大で、結晶性が低過ぎたために、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が大きかったためと考えられる。また、本発明電池A10の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面（104）面のX線回折ピークの半値幅が過小で、結晶性が高過ぎたために、結晶構造の一部に変化が生じたためと考えられる。

【0031】（実験3）リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物のメジアン径と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0032】酢酸マンガンと、硝酸ニッケルとをモル比7.0:3.0で混合し、50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌し、30体積%アンモニア水を添加して、沈殿物（マンガン・ニッケル複合水酸化物）を得た（共沈法）。この沈殿物をろ取し、これと硝酸リチウムとを、Mn及びNiとLiとの原子比1.0:1.0で混合し、酸素雰囲気中にて、650°Cで48時間焼

成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、組成式  $L_i Mn_{0.70} Ni_{0.30} O_2$  で表されるメジアン径6 μm、10 μm、20 μm、30 μm又は35 μmの5種の粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を粉末X線回折（線源：Cu K $\alpha$ 、測定範囲 $2\theta : 10 \sim 90^\circ$ 、測定間隔：0.01°、測定速度：0.01°/秒、発散スリット：0.5°、散乱スリット：0.5°、受光スリット：0.15 mm）により調べたところ、結晶構造はいずれも六方晶構造（単一相）であり、格子面（104）面のX線回折ピークの半値幅は、順に、0.50°、0.50°、0.49°、0.49°及び0.49°であった。正極活物質としてこれらの各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1～5と同様にして、扁平形のリチウム二次電池（本発明電池）A11～A15を作製し、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行って、各電池の20サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表3に示す。表3には、本発明電池A3の結果も表1より転記して示してある。

### 【0033】

#### 【表3】

	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	格子面(104)面の X線回折ピークの 半値幅 (°)	容量維持率 (%)
本発明電池A 3	3	0.50	96.0
本発明電池A 11	6	0.50	96.7
本発明電池A 12	10	0.50	96.9
本発明電池A 13	20	0.49	96.9
本発明電池A 14	30	0.49	96.8
本発明電池A 15	35	0.49	96.1

【0034】表3に示すように、本発明電池A 11～A 14は、本発明電池A 3及びA 15に比べて、容量維持率が大きい。本発明電池A 3の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の粒径が過小なために、その一部が非水電解液に溶出したためと考えられる。また、本発明電池A 15の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の比表面積が過小なために、充放電反応性が低下したためと考えられる。

【0035】上記の実施例では、本発明を扁平形のリチウム二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は、電池の形状に制限は無く、円筒形等の種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明により、充放電サイクル特性の良

いリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が提供される。

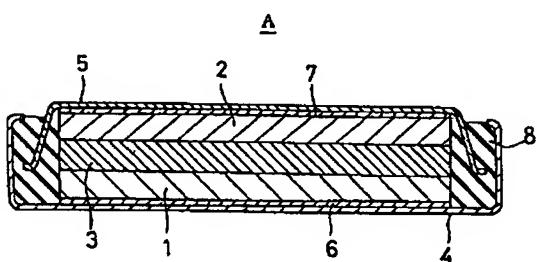
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

#### 【符号の説明】

- |   |          |
|---|----------|
| A | リチウム二次電池 |
| 1 | 正極       |
| 2 | 負極       |
| 3 | セパレータ    |
| 4 | 正極缶      |
| 5 | 負極缶      |
| 6 | 正極集電体    |
| 7 | 負極集電体    |
| 8 | 絶縁パッキング  |

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4G030 AA02 AA25 AA29 CA01 CA04  
4G048 AA03 AC06 AD03 AD06  
5H003 AA04 BA01 BB04 BB05 BD02  
5H014 AA01 BB01 HH00 HH06  
5H029 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07  
AL12 AM03 AM07 CJ02 HJ00  
HJ02 HJ04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**